

Über α -Aminosäure- und Äthylendiaminähnliche
Komplexbildner aus der Thiazolreihe

Teildruck der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-ANTON BRAUN
aus Saarbrücken (Saarland)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1960

1958
=

Über α -Aminosäure- und Äthylendiaminähnliche
Komplexbildner aus der Thiazolreihe

Teildruck der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-ANTON BRAUN
aus Saarbrücken (Saarland)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1960

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Prof. Dr. H. ERLMEYER und Dr. T. REICHSTEIN.

Basel, den 24. Juni 1958

Prof. Dr. K. MEYER

Dekan

Herrn HANS-ANTON BRAUN wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 24. Juni 1958 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 24. Juni 1958 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*„Über α -Aminosäure- und Äthylendiaminähnliche Komplexbildner
aus der Thiazolreihe“*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anorganisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über einige Komplexbildner aus der Thiazolreihe

In vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ wurden Synthesen sowie chemische und komplexchemische Eigenschaften einer Reihe Dipyridyl-ähnlicher Chelatkomplexbildner beschrieben, bei welchen – wie im Dipyridyl – die beiden basischen Haftstellen aromatischen Ringen angehören. Andererseits weisen auch Äthylendiamin und seine Derivate, z. B. die «Komplexone», formal die gleiche chelatbildende Struktur N-C-C-N auf. Eigenschaften und Stabilität der in beiden Fällen entstehenden Metallchelate sind jedoch sehr verschieden, da sie weitgehend durch die Natur des organischen Liganden, vor allem durch die Basizität der Haftstellen bzw. durch die Resonanzverhältnisse bedingt sind.

Es war nun von Interesse, Verbindungen dieser Art herzustellen, bei welchen nur ein Teil der basischen Haftstellen aromatischen, die übrigen jedoch aliphatischen Systemen angehören²⁾ und sie auf ihre komplexchemischen Eigenschaften zu untersuchen. Im folgenden berichten wir über die Synthese solcher Verbindungen, in denen der Stickstoff eines Thiazolkerns als aromatisch gebundenes Ligandenatom fungiert.

Die Thiazolderivate Va–d, VIIb,d, IXc,e,f und XIa,b,d, die potentiell unter Ausbildung von 5gliedrigen Chelatringen als zwei- bzw. vierzählige Liganden fungieren können, wurden aus den entsprechenden α -Aminothioamiden und α -Halogenketonen hergestellt.

Die Diacetylverbindungen IVa–d erhielten wir durch Kondensation der entsprechenden Phenacylbromide mit Äthylendiamin-N,N'-diacetyl-N,N'-diessigsäuredithioamid (III). Letzteres gewannen wir aus dem Dinitril I³⁾ über dessen Diacetylderivat II durch Anlagerung von H₂S in alkoholischer Lösung mit Triäthylamin als Katalysator. Saure Verseifung der Diacetylderivate IVa–d lieferte die gesuchten Verbindungen Va–d.

Piperazin-N,N'-diessigsäure-dithioamid (VI) gewannen wir aus dem entsprechenden Dinitril⁴⁾ durch Anlagerung von H₂S in Äthanol im Autoklaven bei ca. 70° mit Triäthylamin als Katalysator. Kondensation mit p-Brom- bzw. p-Methoxy-phenacylbromid ergab VIIb bzw. VIId.

Piperidino-essigsäurenitril⁵⁾ liess sich in Pyridin durch Einleiten von H₂S in Piperidino-essigsäurethioamid (VIII) überführen. Aus diesem entstanden mit den entsprechenden Phenacylbromiden die Thiazolderivate IXc,e,f.

¹⁾ R. MENASSÉ, B. PRIJS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 40, 554 (1957), und dort zitierte Literatur.

²⁾ Einige Verbindungen dieser Struktur sind in der Literatur beschrieben, vgl. z. B.: C. M. SUTER & T. B. JOHNSON, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 49, 1066 (1930); B. S. FRIEDMAN, M. SPARKS & R. ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 2262 (1937); Y. CHI & S. TSCHIN, *ibid.* 64, 90 (1942); J. M. SPRAGUE, A. H. LAND & C. ZIEGLER, *ibid.* 68, 2155 (1946).

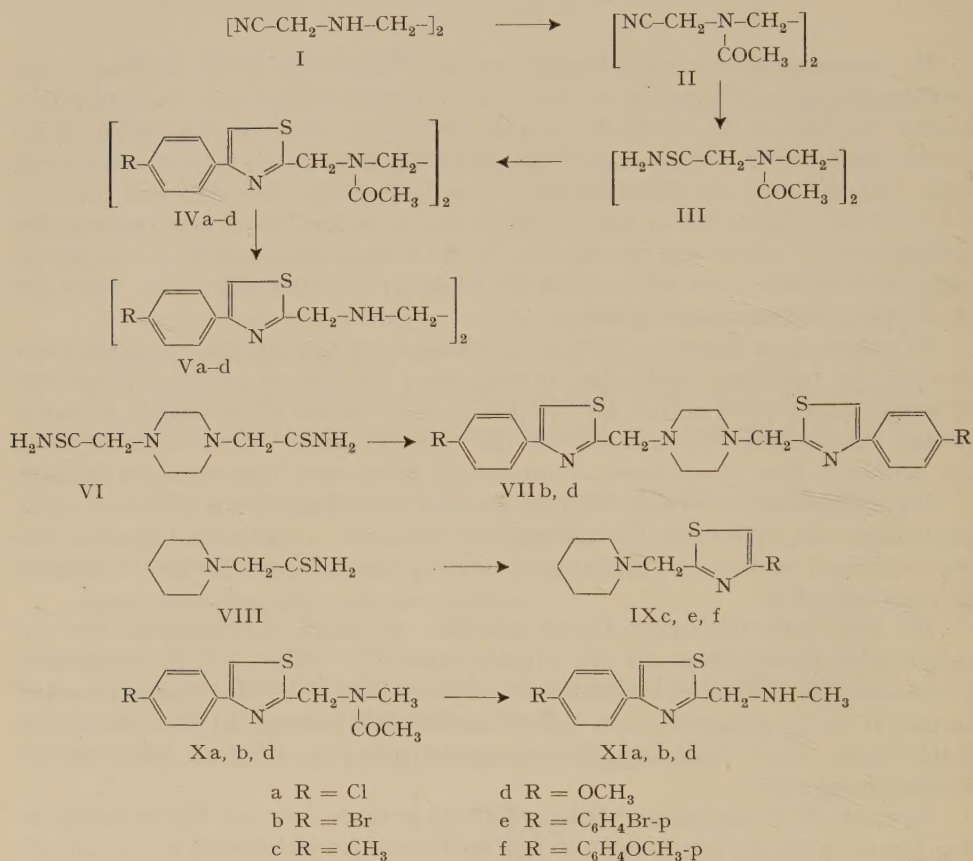
³⁾ Vgl. DRP 638 071, *Chem. Zbl.* 1937 I, 4558; H. BAGANZ & H. PEISSKER, *Chem. Ber.* 90, 2944 (1957).

⁴⁾ W. A. VAN DORP JUN., *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 28, 83 (1908).

⁵⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 4073 (1904).

Analog wurden durch Kondensation von Acetylmethylamino-essigsäurethioamid⁶⁾ mit den entsprechenden Phenacylbromiden und nachfolgende Abspaltung der Acetylgruppe die Verbindungen XIa, b, d über die Acetylderivate Xa, b, d hergestellt.

Um Einblick in das komplexchemische Verhalten einiger der hergestellten Verbindungen zu erhalten, wurde versucht, die Cu^{2+} -Komplexe der Substanzen XIa



und XI d in Alkohol-Wasser bei pH 5 spektrophotometrisch nachzuweisen. Es traten jedoch nur geringe Farbänderungen auf. Lösungen, die Cu^{2+} und Ligand im Verhältnis 1:1 enthielten, zeigten bei $\lambda_{\text{max}} = 6500 \text{ \AA}$ einen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \sim 50$ (auf Cu^{2+} bezogen). Zum Vergleich bestimmten wir die Absorption einer CuSO_4 -Lösung in diesem Milieu und fanden bei $\lambda_{\text{max}} = 7500 \text{ \AA}$ $\epsilon \sim 40$.

Die Absorptionen sind somit zu gering für eine quantitative Auswertung. Wir arbeiteten mit Lösungen, die den Liganden in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ enthielten. Eine Erhöhung dieser Konzentration war wegen Niederschlagsbildung nicht möglich.

Herrn Prof. Dr. H. ERLNMEYER danken wir für sein Interesse und seine Ratschläge.

⁶⁾ T. B. JOHNSON & E. GATEWOOD, J. Amer. chem. Soc. 51, 1815 (1929).

Experimenteller Teil

Die Smp. sind, wenn nicht anders angegeben, auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert.

Thioamide. – *Äthylendiamin-N,N'-diessigsäuredinitril (I)*. In einem Vierhalskolben mit Rührwerk, Thermometer und 2 Tropftrichtern tropft man zu 44 g Äthylendiamin in 94 ml Wasser unter Rühren und Eiskühlung 50 g Blausäure und gleichzeitig 1,14 g Calciumcyanid in 12,5 ml Wasser. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ Std. und extrahiert die mit NaCl gesättigte Lösung 5 Tage im KURSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther. Man erhält 60 g (57,5%) eines braunroten Öls, das sich an der Luft dunkel färbt.

Äthylendiamin-N,N'-diacetyl-N,N'-diessigsäuredinitril (II). 5 g I werden in der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Std. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt in langen Nadeln aus. Aus abs. Methanol 5,6 g (84,5%) reines II vom Smp. 169–171°.

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ Ber. C 54,04 H 6,35 N 25,21% Gef. C 53,69 H 6,41 N 25,08%

Äthylendiamin-N,N'-diacetyl-N,N'-diessigsäure-dithioamid (III). Zu der noch heißen Lösung von 1 g II in 100 ml abs. Äthanol gibt man 2–3 ml Triäthylamin und leitet während ca. 3 Std. H_2S ein. Beim Abkühlen kristallisieren 800 mg (61,5%) des Dithioamids III vom Zersp. 214–218°.

$C_{10}H_{18}O_2N_4S_2$ Ber. C 41,37 H 6,25 S 22,08% Gef. C 41,73 H 6,70 S 22,04%

Piperazin-N,N'-diessigsäure-dithioamid (VI). 25 ml abs. Äthanol werden mit 2 ml Triäthylamin versetzt und bei 0° mit H_2S gesättigt. Nun werden 10 g Piperazin-N,N'-diessigsäuredinitril⁴⁾ eingetragen und das Gemisch im Autoklaven 12 Std. auf 70–75° gehalten. Das in Stäbchen auskristallisierende Dithioamid wird abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Zersp. 254–259° (unkorr.). VI ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Äthanol unlöslich. Ausbeute 10 g (71%).

$C_8H_{16}N_4S_2$ Ber. N 24,11 S 27,60% Gef. N 23,76 S 27,23%

Piperidino-essigsäuredithioamid (VIII). In die Lösung von 20 g Piperidinoessigsäurenitril⁵⁾ in 40 ml Pyridin wird bei 0° während 12 Std. H_2S eingeleitet. Das Thioamid wird durch Zugabe von Eiswasser als mit der Zeit erstarrendes Öl ausgefällt. Aus Methanol 16 g (63%) schöne, farblose Nadeln vom Smp. 99–100°.

$C_7H_{14}N_2S$ Ber. C 53,14 H 8,92% Gef. C 53,23 H 8,92%

Di-N,N'-[4-(p-R-phenyl)-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamine (V). – *N,N'-Diacetyl-N,N'-di-[4-p-chlorphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (IVa)*. 900 mg III werden mit 960 mg p-Chlorphenacylbromid in 50 ml Äthanol nach Zugabe von 2–3 Tropfen Pyridin 2 Std. unter Rückfluss gehalten. Der farblose, mikrokristalline Niederschlag (1,1 g = 65%) wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Smp. 206–208°.

$C_{26}H_{24}O_2N_4Cl_2S_2$ Ber. C 55,83 H 4,33 Cl 12,68% Gef. C 55,68 H 4,51 Cl 12,90%

N,N'-Diacetyl-N,N'-di-[4-p-bromphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (IVb). 700 mg III werden mit 1,3 g p-Bromphenacylbromid in 40 ml Äthanol unter Zusatz von Pyridin 3 Std. unter Rückfluss gehalten. 1,3 g (79,5%) farbloses Pulver, Smp. 214–216°.

$C_{26}H_{24}O_2N_4Br_2S_2$ Ber. C 48,10 H 3,73 Br 24,65% Gef. C 48,33 H 3,96 Br 24,86%

N,N'-Diacetyl-N,N'-di-[4-p-tolyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (IVc). 700 mg III ergaben mit 1,05 g p-Methylphenacylbromid in 30 ml Äthanol nach üblicher Aufarbeitung 1 g (25,7%) IVc vom Smp. 170–172°, gut löslich in heissem Äthanol, weniger in heissem Aceton und Dioxan.

$C_{28}H_{30}O_2N_4S_2$ Ber. C 64,83 H 5,82 N 10,80% Gef. C 64,87 H 5,97 N 11,07%

N,N'-Diacetyl-N,N'-di-[4-p-methoxyphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (IVd). 700 mg III ergaben mit 1,1 g p-Methoxyphenacylbromid 1 g (62,5%) IVd als farbloses Pulver und kleine, farblose Stäbchen. Zur Analyse wurde zweimal aus abs. Äthanol umkristallisiert. Smp. 180–183°.

$C_{28}H_{30}O_4N_4S_2$ Ber. C 61,06 H 5,84 S 11,64% Gef. C 61,14 H 5,68 S 11,53%

N,N'-Di-[4-p-chlorphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (Va). 200 mg IVa werden in 5 ml konz. HCl und 5 ml Äthanol 4 Std. auf 100° erhitzt. Nach ca. 1 Std. beginnt sich Va-Hydro-

chlorid in glänzenden Schuppen abzuschneiden. Man filtriert bei 0° und wäscht mit abs. Äthanol säurefrei. Aus abs. Äthanol 180 mg (92%) Va-Dihydrochlorid, Zers. 248–255° (unkorr.).

$C_{22}H_{22}N_4Cl_4S_2$ Ber. C 48,58 H 4,04 S 11,69% Gef. C 48,52 H 3,94 S 11,70%

500 mg des Dihydrochlorids werden in 7 ml 20-proz. Natriumacetatlösung 3 Min. auf 80° gehalten. Dann wird auf –5° gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert: aus wenig abs. Äthanol 400 mg (92%) farblose, grosse Säulen, gut löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Äther und Petroläther.

$C_{22}H_{20}N_4Cl_2S_2$ Ber. C 55,57 H 4,24 S 13,49% Gef. C 55,89 H 4,15 S 13,29%

N,N'-Di-[4-*p*-bromphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (Vb). 200 mg IVb werden in 5 ml konz. HCl und 5 ml Äthanol 2 Std. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Vb-Dihydrochlorid wird wie bei Va isoliert: 220 mg (98%) farblose, glänzende Schuppen, Zers. 258 bis 264° (unkorr.).

$C_{22}H_{22}N_4Cl_2Br_2S_2$ Ber. C 41,46 H 3,48 S 10,06% Gef. C 41,72 H 3,84 S 9,79%

150 mg des Dihydrochlorids werden in 10 ml 20-proz. Natriumacetatlösung suspendiert und kurz aufgekocht. Man erhält 100 mg (77%) Vb. Aus Äthanol Smp. 145–147°.

$C_{22}H_{20}N_4Br_2S_2$ Ber. C 46,83 H 3,57 N 9,93% Gef. C 47,05 H 3,78 N 10,18%

Dihydrochlorid von N,N'-Di-[4-*p*-tolyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (Vc). 500 mg IVc werden in 2,5 ml konz. HCl und 2,5 ml Äthanol 2 Std. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Es wird bei 0° filtriert: 350 mg (80,5%), Smp. 241–247° (unkorr.). Zur Analyse wird zweimal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert.

$C_{24}H_{28}N_4Cl_2S_2$ Ber. C 46,83 H 3,57 N 9,93% Gef. C 47,05 H 3,78 N 10,18%

N,N'-Di-[4-*p*-methoxyphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-äthylendiamin (Vd). 200 mg IVd werden in 5 ml konz. HCl und 5 ml Äthanol 3 Std. unter Rückfluss gehalten. Das in langen, verfilzten Nadeln erhaltene Vd-Dihydrochlorid (180 mg = 89%) wird zweimal aus wenig abs. Äthanol umkristallisiert. Zers. 252–256° (unkorr.).

$C_{24}H_{28}O_2N_4Cl_2S_2$ Ber. C 53,42 H 5,23 S 11,88% Gef. C 53,70 H 5,31 S 11,75%

Aus 500 mg des Dihydrochlorids wird wie oben die freie Base gewonnen. Aus Äthanol 320 mg (73%) feiner, farbloser Nadeln, in Alkohol, Chloroform, Aceton und Dioxan gut löslich. Smp. 116–117°.

$C_{24}H_{26}O_2N_4S_2$ Ber. C 61,79 H 5,62 S 14,05% Gef. C 61,57 H 5,86 S 13,82%

N,N'-Di-[4-(*p*-R-phenyl)-thiazolyl-(2)-methyl]-piperazine (VII). – *N,N'*-Di-[4-*p*-bromphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-piperazin (VIIb). 2,32 g VI werden mit 5,88 g *p*-Bromphenacylbromid in 100 ml abs. Äthanol nach Zusatz von 2–3 Tropfen Pyridin 3 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Äthanol 7,3 g (97%) VIIb-Dihydrobromid, Zers. bei 276–286° (unkorr.).

$C_{24}H_{24}N_4Br_4S_2$ Ber. S 8,52% Gef. S 8,25%

1 g des Dihydrobromids wird 10 Min. mit einem Überschuss an starkem Ammoniak (1:1) geschüttelt, die mit Wasser neutralgewaschenen Kristalle werden zweimal aus Benzol umkristallisiert: 550 mg (54,9%) VIIb, Smp. 252–258°. Die Substanz löst sich in Benzol, heissem Äthanol und Nitrobenzol.

$C_{24}H_{22}N_4Br_2S_2$ Ber. Br 27,07 S 10,86% Gef. Br 27,28 S 10,83%

N,N'-Di-[4-*p*-methoxyphenyl-thiazolyl-(2)-methyl]-piperazin (VIIId). 2,32 g VI werden mit 4,58 g *p*-Methoxyphenacylbromid in 50 ml abs. Äthanol nach Zugabe von 2–3 Tropfen Pyridin 3 Std. unter Rückfluss gehalten. Die erhaltenen Kristalle werden 10 Min. mit starkem Ammoniak (1:1) geschüttelt. Aus Benzol 4,1 g (91%) VIIId vom Smp. 214–217°, löslich in heissem Methanol, Äthanol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

$C_{26}H_{28}O_2N_4S_2$ Ber. N 11,37 S 13,02% Gef. N 11,09 S 12,77%

2-Piperidinomethyl-thiazole (IX). – *2-Piperidinomethyl-4-methyl-thiazol* (IXc). 5 g VIII werden mit 5,8 g Chloroform (zweifacher Überschuss) in 50 ml abs. Äthanol 14 Std. unter Rückfluss gehalten. Man kühlt auf 0°, filtriert vom Ungelösten und entfernt den Alkohol im Vakuum

bei $< 50^\circ$. Der Rückstand wird in 20 ml 2N HCl aufgenommen und $\frac{1}{2}$ Std. mit Tierkohle geschüttelt. Sodann wird mit 2mal 50 ml Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird verworfen, die Lösung bei 0° mit 2N NaOH basisch gestellt und 48 Std. im KUTSCHER-STEUEDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Man erhält 1,2 g (19,4%) eines bei $95\text{--}110^\circ/14$ Torr übergelenden, leicht gelblichen Öls. Das Pikrat wurde in Methanol hergestellt, Smp. $140\text{--}142^\circ$.

$C_{16}H_{19}O_2N_5S$ Ber. C 45,16 H 4,50 N 16,46% Gef. C 45,16 H 4,53 N 16,12%

2-Piperidinomethyl-4-p-bromphenyl-thiazol (IXe). 1,65 g VIII werden mit 2,9 g p-Bromphenacylbromid wie üblich umgesetzt, das erhaltene IXe-Hydrobromid (3 g = 68,5%) wird aus abs. Äthanol umkristallisiert. Die in heissem Äthanol und Methanol lösliche Substanz beginnt bei 215° zu sublimieren und schmilzt bei $262\text{--}266^\circ$ (unkorr.).

$C_{15}H_{18}N_2Br_2S$ Ber. C 43,07 H 4,10 S 7,66% Gef. C 42,82 H 4,37 S 7,67 %

1 g des Hydrobromids wird mit 20 ml 2N NaOH auf 80° erhitzt. Die Kristalle werden abgenutscht (700 mg = 87%) und zur Analyse aus Wasser-Äthanol (1:10) umkristallisiert. Smp. 110 bis 111° . IXe ist in heissem Methanol und Äthanol löslich.

$C_{15}H_{17}N_2BrS$ Ber. Br 23,69 S 9,51% Gef. Br 23,37 S 9,25%

2-Piperidinomethyl-4-p-methoxyphenyl-thiazol (IXf). 2,5 g VIII ergaben, mit 3,63 g p-Methoxyphenacylbromid wie üblich umgesetzt, 5,3 g (59,5%) IXf-Hydrobromid, Smp. $240\text{--}242^\circ$ (unkorr.), löslich in heissem Methanol und Äthanol.

$C_{16}H_{21}ON_2BrS$ Ber. C 52,17 H 5,75 S 8,73% Gef. C 51,95 H 5,83 S 8,95%

Aus 1 g Hydrobromid wurden wie oben 840 mg (90%) freies IXf erhalten, in Methanol, Äthanol und heissem Aceton gut löslich. Smp. $88\text{--}89^\circ$.

$C_{16}H_{20}ON_2S$ Ber. N 9,71 S 11,12% Gef. N 9,59 S 11,27%

2-Methylaminomethyl-4-p-R-phenylthiazole (XI). – 2-(N-Acetyl-methylaminomethyl)-4-p-bromphenyl-thiazol (Xb). 1,46 g N-Acetyl-sarkosinthioamid⁶) werden mit 2,78 g p-Bromphenacylbromid wie üblich kondensiert: aus Methanol 1,5 g (48%) farblose Nadelchen vom Smp. $98\text{--}101^\circ$, gut löslich in Methanol, Äthanol und heissem Aceton. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach 3tägigem Stehen noch weitere 800 mg in grossen Säulen ab. Gesamtausbeute 71%.

$C_{13}H_{13}ON_2BrS$ Ber. Br 24,57 S 9,86% Gef. Br 24,66 S 9,82%

2-(N-Acetyl-methylaminomethyl)-4-p-methoxyphenyl-thiazol (Xd). 1,46 g N-Acetyl-sarkosinthioamid⁶) werden mit 2,29 g p-Methoxyphenacylbromid wie üblich kondensiert. Aus Wasser 2,5 g (72,6%) Xd vom Smp. $114\text{--}116^\circ$, gut löslich in Wasser, Äthanol, Methanol und Aceton.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Ber. N 10,14 S 11,60% Gef. N 10,21 S 11,65%

2-Methylaminomethyl-4-p-chlorphenyl-thiazol (XIa). 1,46 g N-Acetyl-sarkosinthioamid⁶) werden mit 2,33 g p-Chlorphenacylbromid wie üblich kondensiert. Die Kristalle werden bei -5° abgenutscht; beim Einengen der Mutterlauge auf 5 ml erhält man eine weitere Kristallfraktion. Die vereinigten Kristalle erhitzt man mit 5 ml Äthanol und 1,5 ml konz. HCl 2 Std. auf 100° . Die noch heisse Lösung wird filtriert und bei 0° stehengelassen. Aus Äthanol 2,1 g (76%) XIa-Hydrochlorid in farblosen, rechteckigen Tafeln vom Smp. $222\text{--}226^\circ$ (unkorr.).

$C_{11}H_{12}N_2Cl_2S$ Ber. Cl 25,77 S 11,65% Gef. Cl 26,07 S 11,54%

300 mg des Hydrochlorids werden in 2 ml 2N NaOH kurz aufgeköcht. Man filtriert bei 0° und kristallisiert 2mal aus Methanol-Wasser (1:1) um: 210 mg (80%) farblose, unregelmässige Tafeln, Smp. $70\text{--}72^\circ$, sehr gut löslich in Methanol und Äthanol, heissem Aceton, Chloroform und Dioxan.

$C_{11}H_{11}N_2ClS$ Ber. Cl 14,85% Gef. Cl 14,90%

2-Methylaminomethyl-4-p-bromphenyl-thiazol (XIb). 500 mg Xb werden mit 1,5 ml konz. HCl in 8 ml Äthanol 1 Std. auf 100° gehalten. Dann wird auf der Dampfnsche filtriert. Aus Äthanol 400 mg (79%) Xb-Hydrochlorid in kleinen, rhombischen Tafeln, Smp. $226\text{--}228^\circ$ (unkorr.), löslich in heissem Methanol und Äthanol.

$C_{11}H_{12}N_2ClBrS$ Ber. C 41,32 H 3,89 S 10,03% Gef. C 41,41 H 3,78 S 9,77%

100 mg des Hydrochlorids werden in 5 ml 2N NaOH bei 90° digeriert. Das erhaltene Öl erstarrt beim Abkühlen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser (1:1) farblose

Blättchen vom Smp. 82–83°, in Methanol und Äthanol gut, in Aceton und Chloroform ziemlich gut löslich.

$C_{11}H_{11}N_2BrS$ Ber. C 46,65 H 3,92 N 9,89% Gef. C 46,92 H 3,77 N 9,53%

2-Methylaminomethyl-4-p-methoxyphenyl-thiazol (XI d). 1 g Xd wird mit 15 ml Äthanol und 0,5 ml konz. HCl 2 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 700 mg XI d-Hydrochlorid vom Smp. 207–211°. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingedampft und ergibt noch weitere 200 mg. Gesamtausbeute 91,3%.

$C_{12}H_{15}ON_2ClS$ Ber. Cl 13,09 S 11,84% Gef. Cl 13,10 S 11,64%

300 mg des Hydrochlorids werden mit 1 ml 2N NaOH bei 60° digeriert. Nach 48-stdg. Stehen bei 0° kristallisiert die freie Base (210 mg = 80,5%) aus. Aus Methanol-Wasser (1:1) Smp. 40–41°, gut löslich in Methanol, Äthanol und Aceton, heissem Dioxan und Wasser.

$C_{12}H_{14}ON_2S$ Ber. N 11,96 S 13,68% Gef. N 11,96 S 13,60%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Drs. H. GYSEL und W. PADOWETZ), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt (E. THOMMEN).

SUMMARY

For comparison with bipyridyl, a series of compounds with potential metal-chelating properties, *i.e.* having two or four basic groups of partly aromatic, partly aliphatic character, have been synthesized.

Curriculum vitae

Ich, HANS-ANTON BRAUN, aus Saarbrücken (Saar), wurde am 22. Mai 1929 als Sohn des Ingenieurs Johann Braun und seiner Gattin Elisabeth, geb. Schank, in Saarbrücken geboren.

Ich besuchte die Volksschule in Saarbrücken und trat anschliessend in das Reformgymnasium in Saarbrücken ein. An dieser Schule legte ich im Herbst 1949 das Maturitätsexamen ab.

Im Wintersemester 1949 immatrikulierte ich mich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Saarbrücken. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Mineralogie, Physikalische Chemie und Geologie.

Im Sommersemester 1951 immatrikulierte ich mich an der Universität Köln, wo ich während drei Semestern weiterstudierte. Im Wintersemester 1952/53 setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort. Im Sommersemester 1954 legte ich nach Beendigung des anorganisch-chemischen Praktikums das Vorexamen in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. Erlenmeyer ab. Während drei Semestern besuchte ich das unter der Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein stehende organisch-chemische Praktikum und bestand im Sommer 1956 das organische Vorexamen.

Die vorliegende Dissertation begann ich im Winter 1956 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und beendete sie im April 1958.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

In Saarbrücken: C. Arnal, L. Besson, B. Charles, P. Dubois, B. Husson, E. Landt, L. Schömer und G. Theobald.

In Köln: K. Alder, O. Bayer, F. Fehér, H. Fink, W. Franke, Kirchner und G. Wintgen.

In Basel: P. Bearth, M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. A. Grob, W. Kuhn, T. Reichstein, A. Speiser, Ch. Tamm, L. Vonderschmitt, E. Wenk und R. Wizinger.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen.

Besonders danken möchte ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Erlenmeyer, für sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen und Verständnis sowie Herrn Dr. B. Prijs für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

